

(10)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-355615

(43)Date of publication of application : 26.12.2000

(51)Int.Cl.

C08F220/04
C02F 5/00
C02F 5/10
C08F 2/10
C08F222/02
C09C 3/10
C11D 3/37
D06M 15/263
// (C08F220/04
C08F228:02)

(21)Application number : 11-322096

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 12.11.1999

(72)Inventor : MAEDA YOSHIHIRO
HENMI AKIKO
YAMAGUCHI SHIGERU

(30)Priority

Priority number : 11107205 Priority date : 14.04.1999 Priority country : JP

(54) WATER-SOLUBLE SULFO-CONTAINING MALEIC ACID COPOLYMER HAVING
SPECIFIED FUNCTION, ITS PRODUCTION, AND ITS USE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a water-soluble copolymer useful for detergent composition or as a water-treating agent or the like, which copolymer comprises structural units derived from a monoethylenically unsaturated dicarboxylic acid monomer, structural units derived from a monoethylenically unsaturated monocarboxylic acid monomer, and structural units derived from a sulfo-containing monoethylenically unsaturated monomer and has specified functions such as a Ca ion scavenging capacity.

SOLUTION: This copolymer essentially consists of structural units derived from (A) a 4-6C monoethylenically unsaturated dicarboxylic acid (salt or anhydride) monomer, structural units derived from (B) a 3-8C monoethylenically unsaturated monocarboxylic acid (salt) monomer, and (C) structural units derived from a sulfo(sulfonate)-containing monoethylenically unsaturated monomer and has a Ca ion scavenging capacity of at least 0.40, a capacity of dispersing clay in high-hardness water of at least 0.35, and a gelation resistance of at least 0.35. The copolymer is one prepared by polymerizing 30-70 mol% component A with 30-70 mol% component B, 2-16 mol% component C, and 0-5 mol% copolymerizable monoethylenically unsaturated monomer and having a weight-average molecular weight of 2,000-20,000.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

THIS PAGE BLANK (USPTO)

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-355615

(P2000-355615A)

(43) 公開日 平成12年12月26日 (2000. 12. 26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ノート [*] (参考)
C 0 8 F 220/04		C 0 8 F 220/04	4 H 0 0 3
C 0 2 F 5/00	6 2 0	C 0 2 F 5/00	6 2 0 B 4 J 0 1 1
5/10	6 2 0	5/10	6 2 0 F 4 J 0 3 7
C 0 8 F 2/10		C 0 8 F 2/10	4 J 1 0 0
222/02		222/02	4 L 0 3 3

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-322096	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成11年11月12日 (1999. 11. 12)	(72) 発明者	前田 喜浩 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
(31) 優先権主張番号	特願平11-107205	(72) 発明者	逸見 暁子 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
(32) 優先日	平成11年4月14日 (1999. 4. 14)	(72) 発明者	山口 繁 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 特定機能を有する、スルホン酸基含有マレイン酸系水溶性共重合体と、その製造方法及びその用途

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 カルシウムイオン捕捉能、高硬度水でのクレ一分散能、耐ゲル化能全てにわたり非常に高性能を示すスルホン酸基を含有するマレイン酸／アクリル酸系共重合体

【解決手段】 モル比で、マレイン酸系単量体／アクリル酸系単量体／スルホン酸基含有単量体／その他＝30～70／30～70／2～16／0～5のMwが2,000～20,000の共重合体であり、カルシウムイオン捕捉能0.40以上、高硬度水でのクレ一分散能0.35以上、耐ゲル化能0.35以上を満たす。水性溶媒中、単量体の添加方法はマレイン酸系は80重量%以上初期仕込、アクリル酸系は90重量%以上滴下、スルホン酸基含有は任意で、重合開始剤として過酸化水素及び過硫酸塩を用い、所定の方法で添加する。重合は80℃以上で行う。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】水溶性共重合体であって、その構造として少なくとも (a) 4～6 個の炭素を有するモノエチレン性不飽和ジカルボン酸 (塩) 又はその無水物の単量体由来の構造単位と、(b) 3～8 個の炭素を有するモノエチレン性不飽和モノカルボン酸 (塩) 単量体由来の構造単位と、(c) スルホン酸 (塩) 基を有するモノエチレン性不飽和単量体由来の構造単位を有する水溶性共重合体で、その水溶性共重合体の物性として、カルシウムイオン捕捉能が 0.40 以上、高硬度水でのクレー分散能が 0.35 以上、耐ゲル化能が 0.35 以上である事を特徴とする水溶性共重合体。

【請求項 2】(a) 4～6 個の炭素を有するモノエチレン性不飽和ジカルボン酸 (塩) 又はその無水物の単量体 30～70mol%、(b) 3～8 個の炭素を有するモノエチレン性不飽和モノカルボン酸 (塩) 単量体 30～70mol%、(c) スルホン酸 (塩) 基を有するモノエチレン性不飽和単量体 2～16mol%、及び (d) 単量体 (a)～(c) に共重合可能なモノエチレン性不飽和単量体 0～5mol% であり、(a)～(d) の合計が 100mol% である単量体組成物を重合してなる水溶性共重合体であって、その重量平均分子量が 2000～20000 のスルホン酸基を含有する水溶性共重合体で、その水溶性共重合体の物性として、カルシウムイオン捕捉能が 0.40 以上、高硬度水でのクレー分散能が 0.35 以上、耐ゲル化能が 0.35 以上である事を特徴とする水溶性共重合体。

【請求項 3】請求項 1 または 2 に記載の水溶性共重合体を含む洗剤組成物。

【請求項 4】請求項 1 または 2 に記載の水溶性共重合体を含む無機顔料分散剤。

【請求項 5】請求項 1 または 2 に記載の水溶性共重合体を含む水処理剤。

【請求項 6】請求項 1 または 2 に記載の水溶性共重合体を含む繊維処理剤。

【請求項 7】水溶性重合体の製造方法であって、以下の条件すなわち、(1) 水を 80 重量%以上含む水性溶媒中で、(2) 4～6 個の炭素を有するモノエチレン性不飽和ジカルボン酸 (塩) 又はその無水物の単量体 (a) を、単量体 (a) の全使用量に対し 80 重量%以上を初期に仕込み、残りを滴下とし、(3) 3～8 個の炭素を有するモノエチレン性不飽和モノカルボン酸 (塩) 単量体 (b) を、単量体 (b) の全使用量に対し 90 重量%以上を滴下、残りは初期仕込とし、(4) 重合開始剤として、過酸化水素及び過硫酸塩をそれぞれその所定使用量の 80 重量%以上を滴下用とし、残りを初期仕込用として用い、(5) 初期仕込の段階での該重合反応用単量体組成物液体の pH が 8～12、中和度が 50～95mol% で重合を開始し、その重合反応中の固形分濃度が 40～70 重量% の範囲に調整され、i ≠ Uj ≠ S での単

量体組成物の滴下が終了した段階で、pH が 4～8、固形分濃度が 40～60 重量% の範囲に調整され、その重合温度が 80℃ 以上で行われる事を特徴とする、請求項 1 記載の水溶性重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、スルホン酸 (塩) 基を含有するマレイン酸系水溶性共重合体、及び該重合体を含んでなる洗剤組成物、無機顔料分散剤、水処理剤、繊維処理剤に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、多くのカルボキシル基を有するアクリル酸系重合体、マレイン酸/アクリル酸系共重合体等は、カルシウムイオン捕捉作用およびクレー分散作用を有することが知られていることから、洗剤組成物、無機顔料分散剤、凝集剤、スケール防止剤、キレート剤、繊維処理剤等の広範囲の用途に使用されている。

【0003】アクリル酸系重合体の製造方法としては、特開昭 62-270605、特開平 5-239114 等、またマレイン酸/アクリル酸系共重合体の製造方法としては、特開平 5-247143、特公平 3-2167、特公平 3-14046、特許第 2574144 号等種々開示されており、前記作用を向上させる工夫がなされている。

【0004】然るに、マレイン酸/アクリル酸系共重合体は、非常に高いカルシウムイオン捕捉作用を有するものの、クレー分散作用に関しては、特に水の硬度の高い条件下においては殆どその効果を示さない。これは、特にマレイン酸系重合体においては、マレイン酸含有量が増大するほど耐ゲル化性 (耐硬性、即ち硬度成分存在下における重合体の水溶性) が著しく悪化するためである。日本のような硬度の低い軟水ではそれほど大きな問題とならないが、世界的には米国、中国等非常に硬度の高い地域もあり、これらの地域での使用に際しては大きな問題となる。

【0005】また、アクリル酸系重合体では、マレイン酸が含有されていないことである程度良好な耐ゲル化性を示すことにより、マレイン酸/アクリル酸系共重合体に比べ、高硬度水下においてもある程度のクレー分散作用を有するが、未だ十分とは言えず、カルシウムイオン捕捉作用に関しては非常に劣るものである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】そこで発明者等は、カルシウムイオン捕捉作用を高レベルに維持した状態で、高硬度水下におけるクレー分散作用を大幅に向上させるためには、重合体の耐ゲル化性を大幅に向上させることが特に重要と考え鋭意検討を行った。その結果、スルホン酸 (塩) 基を特定量導入した、特定の組成比、分子量からなるマレイン酸/アクリル酸系共重合体が、高カルシウムイオン捕捉作用を示し、且つ高耐ゲル化性を示

すことから、高硬度水下においても高クレー分散作用を有する重合体であることを見出した。

【0007】従って本発明の課題は、高カルシウムイオン捕捉作用を示し且つ耐ゲル化性が非常に優れそのため高硬度水下においても高クレー分散作用を示す特定量のスルホン酸基を導入したマレイン酸／アクリル酸系重合体、該重合体の製造方法、及び該重合体を含んでなる洗剤組成物、無機顔料分散剤、水処理剤、繊維処理剤を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明は、以下の構成を提供する。

【0009】(イ) 水溶性共重合体であって、その構造として少なくとも (a) 4～6 個の炭素を有するモノエチレン性不飽和ジカルボン酸 (塩) 又はその無水物の単量体由来の構造単位と、(b) 3～8 個の炭素を有するモノエチレン性不飽和モノカルボン酸 (塩) 単量体由来の構造単位と、(c) スルホン酸 (塩) 基を有するモノエチレン性不飽和単量体由来の構造単位を有する水溶性共重合体で、その水溶性共重合体の物性として、カルシウムイオン捕捉能が 0.40 以上、高硬度水でのクレー分散能が 0.35 以上、耐ゲル化能が 0.35 以上である事の特徴とする水溶性共重合体。好ましくはカルシウムイオン捕捉能が 0.40 以上、高硬度水でのクレー分散能が 0.40 以上、耐ゲル化能が 0.40 以上である事の特徴とする水溶性共重合体。

【0010】(ロ) (a) 4～6 個の炭素を有するモノエチレン性不飽和ジカルボン酸 (塩) 又はその無水物の単量体 30～70mol%、(b) 3～8 個の炭素を有するモノエチレン性不飽和モノカルボン酸 (塩) 単量体 30～70mol%、(c) スルホン酸 (塩) 基を有するモノエチレン性不飽和単量体 2～16mol%、及び (d) 単量体 (a)～(c) に共重合可能なモノエチレン性不飽和単量体 0～5mol% であり、(a)～(d) の合計が 100mol% である重量平均分子量が 2000～20000 のスルホン酸基を含有する水溶性共重合体でさらに、上記重合体は、カルシウムイオン捕捉能が 0.40 以上、高硬度水でのクレー分散能が 0.35 以上、耐ゲル化能が 0.35 以上であることを特徴とする水溶性共重合体。好ましくはカルシウムイオン捕捉能が 0.40 以上、高硬度水でのクレー分散能が 0.40 以上、耐ゲル化能が 0.40 以上である事の特徴とする水溶性共重合体。

【0011】(ハ) 上記水溶性共重合体を含んでなることを特徴とする洗剤組成物、無機顔料分散剤、水処理剤、繊維処理剤。

【0012】(ニ) 水溶性重合体の製造方法であって、以下の条件ですなわち、(1) 水を 80 重量%以上含む水性溶媒中で、(2) 4～6 個の炭素を有するモノエチレン性不飽和ジカルボン酸 (塩) 又はその無水物の

単量体 (a) を、単量体 (a) の全使用量に対し 80 重量%以上を初期に仕込み、残りを滴下とし、(3) 3～8 個の炭素を有するモノエチレン性不飽和モノカルボン酸 (塩) 単量体 (b) を、単量体 (b) の全使用量に対し 90 重量%以上を滴下、残りは初期仕込とし、(4) 重合開始剤として、過酸化水素及び過硫酸塩をそれぞれその所定使用量の 80 重量%以上を滴下用とし、残りを初期仕込用として用い、(5) 初期仕込の段階での該重合反応用単量体組成物液体の pH が 8～12、中和度が 50～95mol% で重合を開始し、その重合反応中の固形分濃度が 40～70 重量% の範囲に調整され、

(6) 全ての単量体組成物の滴下が終了した段階で、pH が 4～8、固形分濃度が 40～60 重量% の範囲に調整され、その重合温度が 80℃ 以上で行われる事の特徴とした、カルシウムイオン捕捉能が 0.40 以上、高硬度水でのクレー分散能が 0.35 以上、耐ゲル化能が 0.35 以上である事の特徴とする水溶性共重合体の製造方法。

【0013】好ましくはカルシウムイオン捕捉能が 0.40 以上、高硬度水でのクレー分散能が 0.40 以上、耐ゲル化能が 0.40 以上である事の特徴とする水溶性共重合体の製造方法。

【0014】

【発明の実施の形態】以下本発明である、スルホン酸基を含有するマレイン酸／アクリル酸系共重合体、及び該重合体の製造方法、該重合体を含んでなる洗剤組成物、無機顔料分散剤、水処理剤、繊維処理剤について詳細に説明する。

【0015】[スルホン酸基を含有するマレイン酸／アクリル酸系共重合体] 本発明の共重合体は、(a) 4～6 個の炭素を有するモノエチレン性不飽和ジカルボン酸 (塩) 又はその無水物の単量体 30～70mol%、(b) 3～8 個の炭素を有するモノエチレン性不飽和モノカルボン酸 (塩) 単量体 30～70mol%、(c) スルホン酸 (塩) 基を有するモノエチレン性不飽和単量体 2～16mol%、及び (d) 単量体 (a)～(c) に共重合可能な水溶性モノエチレン性単量体 0～5mol% であり、(a)～(d) の合計が 100mol% である重量平均分子量が 2000～20000 のスルホン酸基を含有することを特徴とする水溶性共重合体である。

【0016】また、本発明の上記の、スルホン酸基を含有する水溶性共重合体の別の特徴は、カルシウムイオン捕捉能が 0.40 以上、高硬度水でのクレー分散能が 0.35 以上、耐ゲル化能が 0.35 以上、好ましくは、カルシウムイオン捕捉能が 0.40 以上、高硬度の水でのクレー分散能が 0.40 以上、耐ゲル化能が 0.40 以上であることを特徴とする。さらに好ましくは、カルシウムイオン捕捉能が 0.43 以上である事である。さらに好ましくは、カルシウムイオン捕捉能が 0.

10

20

30

40

50

45以上である。さらに好ましくは、高硬度水でのクレ一分散能が0.45以上、さらに好ましくは0.55以上である。さらに好ましくは、耐ゲル性が0.5以上、さらに好ましくは0.7以上である。また、この3つの特性をバランス良く合わせて持つ事が、本発明のマレイン酸系水溶性共重合体として非常に好ましい形態である。

【0017】以下、それぞれに項目ごとに具体的に説明する。

【0018】＜単量体＞単量体(a)としての4～6個の炭素を有するモノエチレン性不飽和ジカルボン酸

(塩)としては、例えば、マレイン酸、イタコン酸、メサコン酸、フマル酸、シトラコン酸等、及びこれらの塩、無水物の形を有するものはその無水物が挙げられる。これらは単独で用いても良いし、2種以上の混合物で用いても良い。また本発明の水溶性共重合体の特徴を阻害しない範囲、本発明の重合反応を阻害しない範囲においては、これら例示の化合物の誘導体等でも使用することができる。特に好ましくは、マレイン酸(塩)またはマレイン酸無水物である。

【0019】また、ここに示した「塩」とは、本発明においては、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機アミン塩等が挙げられる。これらは単独で用いても良いし、2種以上の混合物として用いても良い。好ましくは、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩であり、特に好ましくはナトリウム塩である。以下、本発明において、これらを単に「塩」とのみ表記する。

【0020】単量体(b)としての3～8個の炭素を有するモノエチレン性不飽和モノカルボン酸(塩)としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、 α -ヒドロキシアクリル酸等、及びこれらの塩が挙げられる。これらは単独で用いても良いし、2種以上の混合物で用いても良い。また本発明の水溶性共重合体の特徴を阻害しない範囲、本発明の重合反応を阻害しない範囲においては、これら例示の化合物の誘導体等でも使用することができる。特に好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸、及びこれらの塩である。

【0021】単量体(c)としての、スルホン酸(塩)基を有するモノエチレン性不飽和単量体としては、例えば、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、ステレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スルホエチルアクリレート、スルホエチルメタクリレート、スルホプロピルアクリレート、スルホプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-ブテンスルホン酸等、及びこれらの塩が挙げられる。これらは単独で用いても良いし、2種以上の

混合物で用いても良い。好ましくは、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スルホエチルアクリレート、スルホエチルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-ブテンスルホン酸、及びこれらの塩である。

【0022】単量体(d)としては、得られた共重合体の水溶性を損なうものでなければ、単量体(a)～

(c)と共重合可能なモノエチレン性不飽和単量体であれば、特に限定されず、水溶性、非水溶性も問わない。

【0023】＜共重合体の組成比＞これら単量体(a)～(d)の本発明における共重合体の組成比は、mol比で(a)/(b)/(c)/(d)=30～70/30～70/2～16/0～5、好ましくは40～60/40～60/5～16/0～5であり、合計100mol%である。

【0024】単量体(a)はジカルボン酸を有する単量体であり、カルシウムイオン捕捉能の向上に大きく寄与するが耐ゲル化能に対しては悪影響を及ぼす。従って、含有量が30mol%未満では十分なカルシウムイオン捕捉能が得られず、また70mol%を越えると耐ゲル化能が著しく悪化し高硬度水下におけるクレ一分散能が著しく低下するため好ましくない。

【0025】単量体(b)はモノカルボン酸を有する単量体であり、高硬度水でのクレ一分散能の向上には効果的ではあるが、カルシウムイオン捕捉能の向上にはあまり有効ではない。従って、含有量が70mol%を越えると十分なカルシウムイオン捕捉能が得られなくなる恐れがあり、また30mol%未満では単量体(a)とのバランスからクレ一分散能が悪化する恐れがあるため好ましくない。

【0026】単量体(c)はスルホン酸基を有する単量体であり、カルシウムイオン捕捉能の向上には全く寄与せず、逆に含有量分の低下を招くが、耐ゲル化能の向上に非常に大きく寄与し、高硬度水下におけるクレ一分散能の大幅な向上をもたらす。従って、含有量が2mol%未満では十分な耐ゲル化能が得られず、また16mol%を越えるとカルシウムイオン捕捉能の大幅な低下を招くため好ましくない。

【0027】単量体(d)は必要に応じて目的により、例えば疎水性単量体、水酸基を有する単量体等を5mol%以下で用いても良い。5mol%を越えると、本発明の課題である高カルシウムイオン捕捉能、高硬度水でのクレ一分散能、高耐ゲル化能を低下させる恐れがあり好ましくない。

【0028】＜共重合体の重量平均分子量＞本発明における共重合体の重量平均分子量は2000～20000であり、好ましくは5000～15000である。一般に同一組成の共重合体であれば、重量平均分子量が1000を超える範囲であれば、重量平均分子量が高くなるほどカルシウムイオン捕捉能が高くなり、逆に低くなれ

ば（即ち 1000 に近づけば）高硬度水でのクレ－分散能が高くなる傾向にあることが知られている。

【0029】本発明の共重合体においても、重量平均分子量が 2000 未満であればカルシウムイオン捕捉能が低下する恐れがあり、また 20000 を越えると高硬度水でのクレ－分散能が著しく低下する恐れがあり好ましくない。

【0030】＜共重合体の物性＞さらに本発明における共重合体において、カルシウムイオン捕捉能が 0.40 以上、高硬度水でのクレ－分散能が 0.35 以上、耐ゲル化能が 0.35 以上であり、より好ましくは、カルシウムイオン捕捉能は 0.40 以上、クレ－分散能は 0.40 以上、耐ゲル化能は 0.40 以上である。さらに好ましくは、カルシウムイオン補足能が 0.43 以上である。より好ましくは、カルシウムイオン補足能が 0.45 以上である。さらに好ましくは、高硬度水でのクレ－分散能が 0.45 以上、さらに好ましくは 0.55 以上である。さらに好ましくは、0.57 以上である。最も好ましくは、0.61 以上である。一方、耐ゲル性（表では耐ゲル化能で表している。）においても、さらに好ましくは、耐ゲル性が 0.5 以上でさらに好ましくは耐ゲル性が 0.7 以上でさらに好ましくは、耐ゲル性が 0.9 以上である。また、本発明の水溶性共重合体において、これら 3 つの物性をバランス良く合わせ持つことは非常に好ましい形態である。

【0031】これらの物性が一つでも満たさないものがあれば、本発明のもう一つの課題であるこれら共重合体を洗剤組成物、無機顔料分散剤、水処理剤、繊維処理剤に用いた時、十分な効果が得られず好ましくない。

【0032】〔共重合体の製造方法〕本発明における共重合体の製造方法としては、特に限定されないが、水性溶媒中でラジカル重合開始剤存在下、場合により連鎖移動剤を用いて重合を行うのが好ましい。ラジカル重合開始剤として、過酸化水素、過硫酸塩、及びこれらを併用して用いるのが特に好ましい。

【0033】以下、それぞれ条件ごとに具体的に説明する。

【0034】＜溶媒＞本発明の共重合体の製造方法における溶媒としては、特に限定されないが、好ましくは水性溶媒であり、80 重量%以上水であることが好ましく、水であることが特に好ましい。重合に用いる単量体の溶媒への溶解性向上のため、必要に応じて重合に悪影響を及ぼさない範囲で有機溶媒を適宜加えても良い。

【0035】上記有機溶媒としては、具体的には、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン等の低級ケトン類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類、ジメチルホルムアルデヒド等のアミド類等が挙げられ、これらを単独で用いても良く、2 種以上の混合物で用いても良い。

【0036】＜単量体の添加方法＞本発明の共重合体の製造方法における単量体の添加方法について順に説明する。

【0037】（単量体（a））単量体（a）は、単量体（a）の全使用量に対し、50 重量%以上、好ましくは 80 重量%以上、特に好ましくは全量を初期仕込とする。初期仕込量が 50 重量%未満であると、重合後半に未反応物が多くなり、共重合体中に単量体（a）が均等に導入されなくなり、得られる共重合体のカルシウムイオン捕捉能、耐ゲル化能が低下し好ましくない。なお、中和度については後述する。

【0038】（単量体（b））単量体（b）は、単量体（b）の全使用量に対し、70 重量%以上、好ましくは 90 重量%以上、特に好ましくは全量を、実質的に連続的に滴下することにより反応系に添加する。滴下の割合が 70 重量%未満（即ち初期仕込量が 30 重量%以上）であると、重合初期に単量体（b）がブロック的に重合し、また高分子量化する恐れがあるため、カルシウムイオン捕捉能、高硬度水でのクレ－分散能、耐ゲル化能全てに悪影響を及ぼし好ましくない。単量体（b）の滴下時間は、30～240 分間、好ましくは 60～180 分間、特に好ましくは 90～150 分間である。滴下時間が 30 分間より短いと単量体（b）がブロック的に重合するため、また 240 分を越えると単量体（a）がブロック的に重合するため、何れもカルシウムイオン捕捉能、高硬度水でのクレ－分散能、耐ゲル化能に悪影響を及ぼし好ましくない。なお、中和度については後述する。

【0039】（単量体（c）及び（d））単量体（c）及び単量体（d）については、添加方法に関して特に限定されない。単量体の反応性に鑑み、初期仕込量と滴下量の割合、滴下を行う場合は滴下時間を、それぞれ適宜設定すれば良い。中和度については次に述べる。

【0040】（単量体の中和度）単量体の中和度は、単量体（a）～（d）の合計量に対して、重合開始剤の投入前の段階で、50～100mol%、好ましくは 50～95%である。中和度が 50mol%未満であると初期仕込量の多い単量体（a）がブロック的に重合するため、また 100mol%を越えると単量体（a）の導入効率が悪くなるため、何れも得られる共重合体のカルシウムイオン捕捉能、耐ゲル化能の低下を招き好ましくない。単量体の中和剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属の水酸化物、アンモニア、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機アミン塩等が挙げられる。これらは単独で用いても良いし、2 種以上の混合物として用いても良い。好ましくは、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物であり、特に好ましくは水酸化ナトリウムである。以下、本発明ではこれらのも

のを単に「中和剤」とのみ表記する。

【0041】重合中（即ち単量体滴下中）の中和度は、後述する重合 pH の条件範囲内であれば特に限定されず、必要に応じて、単量体の反応性に鑑み、中和剤により適宜中和度を設定しても良い。

【0042】＜重合開始剤＞本発明の共重合体の製造方法における重合開始剤は、特に限定されないが、ラジカル重合開始剤を用いて重合を行うのが好ましい。過酸化水素、過硫酸塩、及びこれらを併用して用いるのが特に好ましい。また場合により、連鎖移動剤、開始剤の分解促進剤として多価金属イオンを用いても良い。以下、具体的に説明する。

【0043】（ラジカル重合開始剤）ラジカル重合開始剤としては、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）塩酸塩、4, 4'-アゾビス-4-シアノバレリン酸、アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）等のアゾ系化合物、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酢酸、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド等の有機過酸化物、及び過酸化水素が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、必要に応じて2種以上を併用しても良い。また、特に好ましくは、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩、過酸化水素及びこれらの併用系である。

【0044】ラジカル重合開始剤の使用量としては、合計で単量体 1 mol あたり 2 g ~ 10 g であり、好ましくは 3 g ~ 8 g である。使用量が 2 g より少ない場合には単量体の残存量が大幅に増大し好ましくない。また 10 g を越えて使用しても、もはや開始剤の添加効果は現れず、経済的にも不利であり、また開始剤が多い分、得られた共重合体の純分量が低下し、カルシウムイオン捕捉能等の物性の低下を招き好ましくない。

【0045】また、ラジカル重合開始剤の添加方法としては、その分解性等を鑑み、特に限定はされないが、ラジカル重合開始剤の全使用量に対し、実質的に連続的に滴下する量がそれぞれその必要所定量の 50 重量%以上であることが好ましく、特に好ましくは 80 重量%以上であり、全量を滴下することが最も好ましい。

【0046】滴下時間においても特に限定されないが、後述する重合温度、重合 pH における条件下において、過酸化水素等比較的分解の遅い開始剤においては、単量体の滴下終了時間よりも 10 分以上早く終了することが好ましく、20 分以上早く終了することが特に好ましい。なお、単量体の滴下終了時間よりも 10 分以上早く終了しても、重合系において特に悪影響を及ぼすものではない。ただ、添加した開始剤が重合終了時までには完全には分解しないため、開始剤としての効果が得られず無駄となり、またこれらの開始剤が多量に残存している

ことから、得られた共重合体の熱的安定性に悪影響を及ぼす恐れがあるため好ましくはない。

【0047】また、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩等、比較的分解の早い開始剤においては、単量体の滴下終了時間まで滴下することが好ましく、単量体滴下終了後から 30 分以内に終了することがより好ましく、単量体滴下後 5 分 ~ 20 分以内に終了することが特に好ましい。これにより、共重合体における単量体の残量を著しく減じることが出来る効果を見出せる。なお、単量体の滴下終了前に、これら開始剤の滴下を終了しても、重合に特に悪影響を及ぼすものではなく、得られた共重合体中における単量体の残存量に応じて設定すれば良いものである。

【0048】これら比較的分解の遅い開始剤、比較的分解の早い開始剤について、何れも滴下終了時間についてのみ好ましい範囲を述べたが、滴下開始時間は何ら限定されるものではなく、適宜設定すれば良い。例えば、場合によっては単量体の滴下開始前に開始剤の滴下を開始しても良いし、或は特に併用系の場合においては、一つの開始剤の滴下を開始し、一定の時間が経過してから、或は終了してから別の開始剤の滴下を開始しても良い。何れも、開始剤の分解速度、単量体の反応性に応じて適宜設定すれば良い。

【0049】（連鎖移動剤）必要に応じ、重合に悪影響を及ぼさない範囲内で、共重合体の分子量調整剤として、ラジカル開始剤と併用で連鎖移動剤を用いても良い。連鎖移動剤としては、例えば、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、次亜リン酸塩等が挙げられるが特に限定はされず、これらを単独で用いても良く、2種以上の併用系でも良い。

【0050】使用量としては、重量比で開始剤量の 2 倍以内であることが好ましい。2 倍を越えて使用しても、もはや添加効果は現れず、共重合体の純分の低下を招き好ましくない。また、連鎖移動剤の添加方法、滴下するのであればその滴下時間は特に限定されず、適宜、場合に応じて設定すれば良い。

【0051】（多価金属イオン）さらには、場合により必要に応じて、ラジカル重合開始剤の分解促進剤として多価金属イオンを併用しても良い。使用できる有効な多価金属イオンとしては、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Cu^{+} 、 V^{2+} 、 V^{3+} 、 VO^{2+} 等が挙げられる。これらを単独で用いても良いし、2種以上の併用系でも良い。

【0052】これら多価金属イオンは添加方法は特に限定されないが、単量体の滴下終了前までに添加することが好ましく、全量初期仕込することが特に好ましい。また、使用量としては反応液全量に対して 100 ppm 以下であることが好ましい。100 ppm を越えると添加した効果はもはや見られず、また得られた共重合体の着色が大きく洗剤組成物として使用できない恐れがあるため好ましくない。

【0053】多価金属イオンの供給形態については特に制限はなく、重合反応系内でイオン化するものであれば、どのような金属化合物、金属であってもよい。このような金属化合物、金属としては、例えば、オキシ三塩化バナジウム、三塩化バナジウム、シュウ酸バナジウム、硫酸バナジウム、無水バナジン酸、メタバナジン酸アンモニウム、硫酸アンモニウムハイポバナダス〔(NH₄)₂SO₄・VSO₄・6H₂O〕、硫酸アンモニウムバナダス〔(NH₄)₂V(SO₄)₂・12H₂O〕、酢酸銅(II)、臭化銅(II)、銅(II)アセチルアセテート、塩化第二銅、塩化銅アンモニウム、炭酸銅、塩化銅(II)、クエン酸銅(II)、ギ酸銅(II)、水酸化銅(II)、硝酸銅、ナフテン酸銅、オレイン酸銅(II)、マレイン酸銅、リン酸銅、硫酸銅(II)、塩化第一銅、シアン化銅(I)、ヨウ化銅、酸化銅(I)、チオシアン酸銅、鉄アセチルアセナート、クエン酸鉄アンモニウム、シュウ酸第二鉄アンモニウム、硫酸第一鉄アンモニウム、硫酸第二鉄アンモニウム、クエン酸鉄、フマル酸鉄、マレイン酸鉄、乳酸第一鉄、硝酸第二鉄、鉄ペンタカルボニル、リン酸第二鉄、ピロリン酸第二鉄等の水溶性金属塩、五酸化バナジウム、酸化銅(II)、酸化第一鉄、酸化第二鉄などの金属酸化物、硫化銅(II)、硫化鉄などの金属硫化物、銅粉末、鉄粉末等を挙げることができる。本発明の重合用単量体組成物としては、上述の単量体や重合開始剤、連鎖移動剤、多価金属イオン等の添加剤を含んでいる。なお他に、本発明の重合反応を阻害しない範囲、できた水溶性共重合体の物性を阻害しない範囲で、これら例示した添加剤以外のその他の添加剤等を単量体組成物に含んでもかまわない。

【0054】＜その他の重合条件＞本発明の共重合体の製造方法におけるその他の重合条件として、重合時のpH、温度、濃度、圧力が挙げられる。これらについて順に具体的に説明する。

【0055】(重合時のpH) 重合時におけるpHの範囲は、初期仕込終了後の時点で(即ち、滴下により添加する単量体の滴下開始直前、或は重合開始剤を単量体滴下前に滴下開始する場合は重合開始剤の滴下開始直前で、5～13であり、好ましくは5～12である。さらに好ましくは、8～12である。その後、滴下開始により、重合が開始され、重合が進行するにつれ徐々にpHが低下するように設定されるのが好ましく、単量体滴下終了時点で4～8に調製されるのが好ましい。

【0056】一般的に、単量体(b)に比べ単量体(a)の方が重合性が非常に悪いので、初期仕込の段階で単量体(a)を多く添加するのであるが、その場合、重合初期では単量体(a)の濃度が単量体(b)に比べ圧倒的に多くなるため、単量体(a)がブロック的に重合してしまう恐れがある。そこで、本発明での製造方法では、単量体(a)の重合性を制御すべくpHの調製が重要と考え、上記の範囲に設定したものである。単量体

(a)はジカルボン酸を有する単量体であり、カルボキシ基の双方ともが酸型、片方が酸型、双方とも中和型の3通り存在する。その中で、片方が酸型、即ち半中和タイプが最も重合性に富み、そのため単量体(a)の半中和タイプの存在量を制御することにより、単量体

(a)の重合性を制御することができる。即ち、重合初期段階では、ある程度この半中和タイプの存在量を抑制し、重合が進行し単量体(a)そのものの濃度が低減していくと重合性も低減していくので、半中和タイプの量を増大させていく必要がある。これらのことを鑑み上記pHの設定に至ったものである。

【0057】なお、pHの調剤剤としては、単量体の添加方法で記載した「中和剤」を必要に応じて適宜使用すれば良い。なお、最終的なpHは重合終了後に必要に応じて「中和剤」を適宜用いて所望のpHに設定すれば良い。

【0058】(重合温度) 重合時における温度は、初期仕込時には特に限定されず、単量体或は重合開始剤の滴下開始による重合開始時から重合終了時(即ち、単量体及び重合開始剤、場合により連鎖移動剤等全ての滴下が終了し、場合により滴下終了後にさらに熟成時間を設定する時はその終了時まで)は80℃以上が好ましく、重合溶媒の沸点近傍が特に好ましく、重合溶媒の沸点が最も好ましい。重合終了後にpH調製、濃度調製を行う際は特に限定されず適宜行えば良い。

【0059】重合時の温度を80℃未満とすると、重合開始剤の分解効率が悪くなり、得られる共重合体における単量体の残存量が極めて多くなり好ましくない。また、沸点で重合を行うことは、温度制御が非常に容易となり、そのため重合の再現性が良く、得られる共重合体においても品質的に非常に安定したものとなり、非常に好ましいものである。

【0060】(重合濃度) 重合反应用単量体組成物の重合時における各単量体の濃度は特に限定されないが、初期仕込時の濃度は35～75重量%、好ましくは40～70重量%、特に好ましくは45～60重量%である。初期仕込時の各単量体の濃度が35重量%未満では、単量体(a)の反応性が非常に悪くなるため、また生産性の面からも好ましくなく、75重量%を超えると単量体の水溶性がもはやなくなり反応液がスラリー状或は沈殿物が生じ、均一重合とならずやはり好ましくない。

【0061】また、重合終了時の重合体固形分濃度は35～65重量%、好ましくは40～60重量%以上、特に好ましくは45～60重量%以上であり、これに見合うように滴下物(つまり各単量体)の濃度調製を行う。重合終了時の重合体固形分濃度が35重量%未満であると、結果的に重合中の重合体固形分濃度が非常に低くなる。そして単量体の重合性が非常に悪くなるので得られる共重合体中における単量体の残存量が多くなるため、また生産性も低くなり経済的な面からも好ましく

ない。逆に重合体固形分濃度が、65重量%を超えると、結果的に重合中の重合体固形分濃度が非常に高くなるため、反応液が非常に高粘度になり、均一重合とならず、また非常に高分子量化する恐れがあり、特に高硬度水でのクレード分散能に悪影響を及ぼすため、さらには得られる共重合体の溶液粘度が非常に高くなりハンドリング面からも、非常に好ましくない。なお、重合終了後の最終的な重合体固形分濃度は適宜調整すれば良い。

【0062】(重合圧力) 重合時における圧力は、特に限定されず、加圧、常圧(大気圧)、減圧いずれでも良く、場合により適宜設定すれば良い。

【0063】(固形分濃度) 上述の本発明の重合反応の間の、反応釜の中等の重合体の固形分濃度、即ち、重合反応中の固形分濃度は、40~70重量%の間で調整することが、本発明の水溶性共重合体を得るにあたって好ましい形態である。また、全ての単量体組成物の滴下が終了した段階で、pHを8~12に調整すること、及びその時の重合反応液における固形分の濃度を40~60重量%の範囲で調整することも、本発明の水溶性共重合体を得るにあたって好ましい形態である。これらの固形分濃度から逸脱して、重合反応を行うと、所定の物性を持つ水溶性共重合体を得ることが困難になる。

【0064】[共重合体の用途] 次に、本発明におけるもう一つの課題である、上記共重合体を含んでなることを特徴とする洗剤組成物、無機顔料分散剤、水処理剤、繊維処理剤について、それぞれ具体的に説明する。

【0065】(洗剤組成物) 本発明における、上記共重合体を含んでなることを特徴とする洗剤組成物は、共重合体の配合量が洗剤組成物全体の1~20重量%であり、界面活性剤の配合量が洗剤組成物全体の5~70重量%であると好ましく、場合により酵素を5重量%以下の範囲で添加しても良い。共重合体の配合量が1重量%未満であると添加効果が現れず、また20重量%を超えともはや添加した効果が洗浄力の向上につながらず経済的にも不利となり好ましくない。また、洗剤組成物の主剤である界面活性剤の量が上記の範囲を外れると、他の成分とのバランスが崩れ洗剤組成物の洗浄力に悪影響を及ぼす恐れがあり好ましくない。酵素を配合した場合、洗浄力の向上に寄与するが、5重量%を超えると、もはや添加した効果が現れず経済的にも不利となり好ましくない。

【0066】界面活性剤としては、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、両性界面活性剤およびカチオン界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも1つを使用することができる。アニオン界面活性剤としては、特に限定されないが、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルまたはアルケニルエーテル硫酸塩、アルキルまたはアルケニル硫酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、 α -スルホ脂肪酸またはエステル塩、アルカンスルホン酸塩、飽和または不飽和脂肪酸塩、アルキル

またはアルケニルエーテルカルボン酸塩、アミノ酸型界面活性剤、N-アシルアミノ酸型界面活性剤、アルキルまたはアルケニルリン酸エステルまたはその塩等を挙げることができる。

【0067】ノニオン界面活性剤としては、特に限定されないが、例えば、ポリオキシアルキレンアルキルまたはアルケニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、高級脂肪酸アルカノールアミドまたはそのアルキレンオキサイド付加物、ショ糖脂肪酸エステル、アルキルグリコキシド、脂肪酸グリセリンモノエステル、アルキルアミノオキサイド等を挙げることができる。

【0068】両性界面活性剤としては、特に限定されないが、例えば、カルボキシ型またはスルホベタイン型両性界面活性剤等を挙げることができ、カチオン界面活性剤としては、特に限定されないが、例えば、第4級アンモニウム塩等を挙げることができる。

【0069】本発明における洗剤組成物に配合される酵素としては、プロテアーゼ、リパーゼ、セルラーゼ等を使用することができる。特に、アルカリ洗浄液中で活性が高いプロテアーゼ、アルカリリパーゼおよびアルカリセルラーゼが好ましい。

【0070】さらに、本発明の洗剤組成物には、必要に応じて、公知のアルカリビルダー、キレートビルダー、再付着防止剤、ソイルリリース剤、色移り防止剤、柔軟剤、蛍光剤、漂白剤、漂白助剤、香料等の洗剤組成物に常用される成分を配合してもよい。また、ゼオライトを配合してもよい。

【0071】アルカリビルダーとしては、珪酸塩、炭酸塩、硫酸塩等を用いることができる。キレートビルダーとしては、ジグリコール酸、オキシカルボン酸塩、EDTA(エチレンジアミン四酢酸)、DTPA(ジエチレントリアミン六酢酸)、クエン酸等を必要に応じて使用することができる。

【0072】(無機顔料分散剤) 本発明における、上記共重合体を含んでなることを特徴とする無機顔料分散剤は、好ましくは本発明の共重合体からなり、必要に応じて、他の配合剤として、縮合リン酸およびその塩、ホスホン酸およびその塩、ポリビニルアルコールを用いても良い。

【0073】本発明の無機顔料分散剤中における、本発明の共重合体の含有量は、特に限定されるものではないが、好ましくは、5~100重量%である。また性能、効果に影響しない範囲で、公知の水溶性重合体を含んでもよい。

【0074】何れの場合においても、この分散剤は、紙コーティングに用いられる重質ないしは軽質炭酸カルシウム、クレイの無機顔料の分散剤として良好な性能を発揮する。例えば、本発明の無機顔料分散剤を無機顔料に少量添加して水中に分散することにより、低粘度でしか

も高流動性を有し、かつ、それらの性能の経日安定性が良好な、高濃度炭酸カルシウムスラリーのような高濃度無機顔料スラリーを製造することができる。

【0075】本発明の無機顔料分散剤の使用量は、無機顔料100重量部に対して0.05～2.0重量部が好ましい。使用量が0.05部より少ないと、十分な分散効果が得られず、逆に2.0重量部を超えると、もはや添加量に見合った効果が得られず経済的にも不利となる恐れがあるため好ましくない。

【0076】（水処理剤）本発明における、上記共重合体を含んでなることを特徴とする水処理剤は、好ましくは、本発明の共重合体からなり、必要に応じて、他の配合剤として、重合リン酸塩、ホスホン酸塩、防食剤、スライムコントロール剤、キレート剤を配合した組成物とすることもできる。いずれの場合でも、冷却水循環系、ボイラー水循環系、海水淡水化装置、パルプ蒸解釜、黒液濃縮釜等でのスケール防止に有用である。また、性能、効果に影響しない範囲で公知の水溶性重合体を含んでもよい。

【0077】（繊維処理剤）本発明における、上記共重合体を含んでなることを特徴とする繊維処理剤は、染色剤、過酸化物および界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも1つと、本発明の上記共重合体を含む。本発明の繊維処理剤における本発明の共重合体の含有量は、特に限定されるものではなく、好ましくは、1～100重量%である。より好ましくは、5～100重量%である。性能、効果に影響しない範囲で公知の水溶性重合体を含んでいてもよい。

【0078】以下に、より実施形態に近い形で、本発明の繊維処理剤の配合例を示す。この繊維処理剤は、繊維処理における精練、染色、漂白、ソービングの工程で使用することができる。染色剤、過酸化物および界面活性剤としては繊維処理剤に通常使用されるものが挙げられる。

【0079】上記共重合体と、染色剤、過酸化物および界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも1つとの配合比率は、たとえば、繊維の白色度、色むら、染色けんろう度の向上のためには、繊維処理剤純分換算で、本発明の共重合体1重量部に対して、染色剤、過酸化物および界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも1つを0.1～100重量部という割合で配合された組成物を繊維処理剤として用いることが好ましい。

【0080】例えば、上記純分換算で配合された繊維処理剤の所定濃度の水溶液状態が、本発明の繊維処理剤の実施形態の好ましい一つである。使用形態、使用目的により、その所定の濃度を定めることができる。特に限定されるものではない。

【0081】本発明の繊維処理剤を使用できる繊維は特に限定されないが、たとえば、木綿、麻等のセルロース系繊維、ナイロン、ポリエステル等の化学繊維、羊毛、

絹糸等の動物性繊維、人絹等の半合成繊維およびこれらの織物および混紡品が挙げられる。

【0082】本発明の繊維処理剤を精練工程に適用する場合は、本発明の共重合体と、アルカリ剤および界面活性剤とを配合することが好ましい。漂白工程に適用する場合は、本発明の共重合体と、過酸化物と、アルカリ性漂白剤の分解抑制剤としての珪酸ナトリウム等の珪酸系薬剤とを配合するのが好ましい。

【0083】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、「%」は「重量%」を示す。

【0084】（実施例1）実施例1は本発明における共重合体の製造方法についての実施例である。なお、共重合体の重量平均分子量（以下Mwと記す）の測定は次の通りの方法で行った。

【0085】＜重量平均分子量（Mw）の測定方法＞GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により測定

・カラム；G-3000PWL（東ソー製）
・移動相；リン酸水素二ナトリウム12水和物34.5g及びリン酸二水素ナトリウム2水和物46.2g（何れも試薬特級、以下測定に用いる試薬は全て特級を使用）に純水を加えて全量を5000gとし、その後0.45ミクロンのメンブランフィルターで濾過した水溶液
・検出器；UV 214nm（ウォータース製 モデル481型）
・ポンプ；L-7110（日立製）
・流量；0.5ml/min
・温度；35℃
・検量線；ポリアクリル酸ナトリウム標準サンプル（創和科学製）

（実施例1-1）単量体（a）としてマレイン酸（以下MAと略す）、単量体（b）としてアクリル酸（以下AAと略す）、単量体（c）として2-ヒドロキシ-3-アシルオキシプロパンスルホン酸ナトリウム（以下HAPSと略す）を用い、モル比で（a）/（b）/（c）＝47/48/5の共重合体を合成した。

【0086】即ち、温度計、攪拌機、及び還流冷却器を備えた容量2.5リットルのSUS製セパラブルフラスコにイオン交換水（以下純水と記す）を38.27g、48%水酸化ナトリウム水溶液（以下48%NaOHと略す）275g、無水MA192.08g、及び25%HAPS水溶液183.12gを初期仕込し、攪拌下、該水溶液を沸点還流状態まで昇温した。次いで、攪拌下、還流状態を維持しながら、80%AA水溶液180gを重合開始から120分間に渡って、35%過酸化水素水溶液（35%H₂O₂と略す）50.04gを重合開始から50分間に渡って、15%過硫酸ナトリウム水溶液（以下15%NaPSと略す）55.6g、及び純水

192. 9gを重合開始50分後から130分後まで80分間に渡って、それぞれ別々の滴下ノズルから連続的に均一速度で滴下した。さらに全ての滴下終了後30分間に渡って、沸点還流状態を維持して、重合を完了した。

【0087】重合終了後、pH及び濃度調製を行い、pH 7.5、固形分濃度45%の共重合体1-1を得た。Mwは8000であった。

【0088】(実施例1-2, 1-3) 実施例1-1と同じく、単量体(a)としてMA、単量体(b)としてAA、単量体(c)としてHAPSを用い、表1にまとめた通りの組成の共重合体を合成した。

【0089】即ち、実施例1-1と同様にして、表1にまとめた通りの初期仕込量、滴下量、滴下時間、熟成時間で重合した。なお、実施例1-3では単量体(c)である25%HAPSは使用量の半量を初期仕込、半量を滴下により添加した。

【0090】重合終了後、実施例1-1と同様にpH 7.5、固形分濃度45%に調製した共重合体1-2及び1-3を得た。Mwはそれぞれ7500、5000であった。

【0091】(実施例1-4~1-6) 単量体(a)としてMA、単量体(b)としてAA及びメタクリル酸(以下MAAと略す)、単量体(c)としてはスルホエチルメタクリレートナトリウム塩(以下SEMSと略す)を用い、表2にまとめた通りの組成の共重合体を合成した。

【0092】即ち、実施例1-1と同様にして、表2にまとめた通りの初期仕込量、滴下量、滴下時間、熟成時間で重合した。重合終了後、実施例1-1と同様にpH 7.5、固形分濃度45%に調製した共重合体1-4、1-5及び1-6を得た。Mwはそれぞれ8500、7500、8500であった。

【0093】(実施例1-7~1-9) 単量体(a)としてMA、単量体(b)としてAA、単量体(c)としては2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(以下AMPSと略す)を用い、表3にまとめた通りの組成の共重合体を合成した。

【0094】即ち、実施例1-1と同様にして、表3にまとめた通りの初期仕込量、滴下量、滴下時間、熟成時間で重合した。重合終了後、実施例1-1と同様にpH 7.5、固形分濃度45%に調製した共重合体1-7、*

* 1-8及び1-9を得た。Mwはそれぞれ9000、8500、8000であった。

【0095】(実施例1-10~1-11) 単量体(a)としてMA、単量体(b)としてAA、単量体(c)としてはメタリルスルホン酸ナトリウム(以下SMASと略す)を用い、表4にまとめた通りの組成の共重合体を合成した。

【0096】即ち、実施例1-1と同様にして、表4にまとめた通りの初期仕込量、滴下量、滴下時間、熟成時間で重合した。重合終了後、実施例1-1と同様にpH 7.5、固形分濃度45%に調製した共重合体1-10及び1-11を得た。Mwはそれぞれ5100、4900であった。

【0097】(実施例1-12~1-13) 単量体(a)としてMA、単量体(b)としてAA、単量体(c)としてはアリルスルホン酸ナトリウム(以下SASと略す)を用い、表5にまとめた通りの組成の共重合体を合成した。

【0098】即ち、実施例1-1と同様にして、表5にまとめた通りの初期仕込量、滴下量、滴下時間、熟成時間で重合した。重合終了後、実施例1-1と同様にpH 7.5、固形分濃度45%に調製した共重合体1-12及び1-13を得た。Mwはそれぞれ6700、6100であった。

【0099】以上から明らかなように、本発明の製造法により、本発明の目的の共重合体が製造できる。また、表中の略号の記載であるが、以下である。

【0100】・純水……イオン交換水
 ・48%NaOHaq……48%水酸化ナトリウム水溶液
 ・無水MA……無水マレイン酸
 ・80%AAaq……80%アクリル酸水溶液
 ・100%MAA……メタクリル酸
 ・44%SEMSaq……44%スルホエチルメタクリレートナトリウム塩水溶液
 ・35%H₂O₂aq……35%過酸化水素水溶液
 ・15%NaPSaq……15%過硫酸ナトリウム水溶液
 ・25%HAPSaq……25%(2-ヒドロキシ-3-アリルオキシプロパンスルホン酸ナトリウム) 水溶液
 ・Mw……重量平均分子量

【0101】

【表1】

(表1)実施例1-1~1-3の製造方法

a/b/c(モル比)		実施例1-1 47/48/5	実施例1-2 45/45/10	実施例1-3 42/42/16
初期仕込	(単位)			
純水	(g)	38.27	43.87	64.82
48%NaOHaq	(g)	275	375	260
	(mol)	3.3	4.5	3.12
無水MA	(g)	192.08	264.6	196
	(mol)	1.96	2.7	2
25%HAPS	(g)	183.12	523.2	331.36
	(mol)	0.21	0.6	0.38
初期中和度	(%)	85	85	80
初期固形分	(%)	55	45	45
滴下				
80%AAaq	(g)	180	243	180
	(mol)	2	2.7	2
35%H ₂ O ₂ aq	(g)	50.04	51.4	40.8
	(g/mol)	4.2	3	3
15%NaPSaq	(g)	55.6	48	38.08
	(g/mol)	2	1.2	1.2
25%HAPSaq	(g)			331.36
	(mol)			0.38
純水	(g)	192.9	87.4	24.3
滴下時間	(min)			
80%AAaq		0-120	0-120	0-120
35%H ₂ O ₂ aq		0-50	0-50	0-50
15%NaPSaq		50-130	50-130	50-130
25%HAPSaq				0-50
純水		50-130	50-130	50-130
重合・熟成温度		沸点	沸点	沸点
熟成時間	(min)	30	30	30
滴下後固形分	(%)	45.5	45.5	42.0
Mw		8000	7500	5000

【0102】

【表2】

(表2) 実施例1-4~1-6の製造方法

a/b/c(モル比)		実施例1-4 47/48/5	実施例1-5 44/47/9	実施例1-6 40/45/15
初期仕込	(単位)			
純水	(g)	64.33	58.86	51.16
48%NaOHaq	(g)	234.17	212.5	185.83
	(mol)	2.81	2.55	2.23
無水MA	(g)	161.7	147	128.38
	(mol)	1.65	1.5	1.31
初期中和度	(%)	85	85	85
初期固形分	(%)	55	55	55
滴下				
80%AAaq	(g)	146.7	135	117.9
	(mol)	1.63	1.5	1.31
100%MAA	(g)	5.16	8.6	13.76
	(mol)	0.06	0.1	0.16
44%SEMSaq	(g)	88.36	152.18	235.64
	(mol)	0.18	0.31	0.48
35%H ₂ O ₂ aq	(g)	35.1	34.1	32.6
	(g/mol)	3.5	3.5	3.5
15%NaPSaq	(g)	35.1	34.1	32.6
	(g/mol)	1.5	1.5	1.5
純水	(g)	162.2	138	130.14
滴下時間	(min)			
80%AAaq		0-120	0-120	0-120
44%SEMSaq		0-50	0-50	0-50
35%H ₂ O ₂ aq		0-50	0-50	0-50
15%NaPSaq		0-130	0-130	0-130
純水		0-130	0-130	0-130
重合・熟成温度		沸点	沸点	沸点
熟成時間	(min)	30	30	30
滴下後固形分	(%)	45.0	45.5	45.0
Mw		8500	7500	8500

【0103】

【表3】

(表3) 実施例1-7~1-9の製造方法

a/b/c(モル比)		実施例1-7 47/47/6	実施例1-8 45/45/10	実施例1-9 43/43/14
初期仕込	(単位)			
純水	(g)	75.6	63.8	50.6
48%NaOHaq	(g)	271.7	229.2	182.8
	(mol)	3.26	2.75	2.19
無水MA	(g)	188.2	158.8	126.4
	(mol)	1.92	1.62	1.29
初期中和度	(%)	85	85	85
初期固形分	(%)	55	55	55
滴下				
80%AAaq	(g)	172.8	145.8	116.1
	(mol)	1.92	1.62	1.29
40%AMPSaq	(g)	129.38	186.3	217.4
	(mol)	0.25	0.36	0.42
35%H ₂ O ₂ aq	(g)	40.9	36.0	30.0
	(g/mol)	3.5	3.5	3.5
15%NaPSaq	(g)	40.9	36.0	30.0
	(g/mol)	1.5	1.5	1.5
純水	(g)	147.2	111.6	80.0
滴下時間	(min)			
80%AAaq		0-120	0-120	0-120
40%AMPSaq		0-50	0-50	0-50
35%H ₂ O ₂ aq		0-50	0-50	0-50
15%NaPSaq		50-130	50-130	50-130
純水		50-130	50-130	50-130
重合・熟成温度		沸点	沸点	沸点
熟成時間	(min)	30	30	30
滴下後固形分	(%)	46.0	46.0	46.0
分子量Mw		9000	8500	8000

【0104】

【表4】

(表4) 実施例1-10~1-11の製造方法

a/b/c(モル比)		実施例1-10 46/46/8	実施例1-11 45/45/10
初期仕込	(単位)		
純水	(g)	70.4	73.3
48%NaOHaq	(g)	194.0	189.4
	(mol)	2.33	2.27
無水MA	(g)	135.2	132.3
	(mol)	1.38	1.35
SMAS	(g)	19.0	23.7
	(mol)	0.12	0.15
初期中和度	(%)	85	85
初期固形分	(%)	55	55
滴下			
80%AAaq	(g)	124.2	121.5
	(mol)	1.38	1.35
25%SMASaq	(g)	76.0	94.8
	(mol)	0.12	0.15
35%H ₂ O ₂	(g)	24.0	24.0
	(g/mol)	2.8	2.8
25%NaPSaq	(g)	54.0	54.0
	(g/mol)	4.5	4.5
純水	(g)	18.4	16.4
滴下時間	(min)		
80%AAaq		0-120	0-120
25%SMASaq		0-50	0-50
35%H ₂ O ₂ aq		0-50	0-50
25%NaPSaq		50-130	50-130
純水		0-50	0-50
重合・熟成温度		沸点	沸点
熟成時間	(min)	30	30
滴下後固形分	(%)	50.0	50.0
分子量Mw		5100	4900

【0105】

【表5】

(表5) 実施例1-12~1-13の製造方法

a/b/o(モル比)		実施例1-12 46/46/8	実施例1-13 45/45/10
初期仕込	(単位)		
純水	(g)	69.0	72.5
48%NaOHaq	(g)	194.0	189.4
	(mol)	2.33	2.27
無水MA	(g)	135.2	132.3
	(mol)	1.38	1.35
SAS	(g)	17.3	21.6
	(mol)	0.12	0.15
初期中和度	(%)	85	85
初期固形分	(%)	55	55
滴下			
80%AAaq	(g)	124.2	121.5
	(mol)	1.38	1.35
25%SASaq	(g)	69.2	86.4
	(mol)	0.12	0.15
35%H ₂ O ₂ aq	(g)	24.0	30.0
	(g/mol)	2.8	2.8
25%NaPSaq	(g)	36.0	36.0
	(g/mol)	3.0	3.0
純水	(g)	39.5	28.3
滴下時間	(min)		
80%AAaq		0-120	0-120
SMAS		0-50	0-50
35%H ₂ O ₂ aq		0-50	0-50
25%NaPSaq		50-130	50-130
純水		0-50	0-50
重合・熟成温度		沸点	沸点
熟成時間	(min)	30	30
滴下後固形分	(%)	50.0	50.0
分子量Mw		6700	6100

【0106】(比較参考例1)ここでは、実施例2以降で用いる比較重合体を合成した。

【0107】(比較参考例1-14)従来公知の方法により、pH7.5、固形分濃度45%のAAの単体重合体ナトリウム塩、即ち本発明に比較して、単量体(b)の単体重合体を合成した。

【0108】即ち、基本的には実施例1-1と同様の操作で、まず初期仕込として純水557.34gを添加し、攪拌下、沸点還流下まで昇温した。次いで、攪拌下、還流状態を維持しながら、80%AA水溶液360g、及び48%NaOH水溶液283.33gを重合開始から180分間に渡って、15%NaPS水溶液を53.33g、及び純水600gを重合開始から190分間に渡って、それぞれ別々の滴下ノズルから連続的に均一速度で滴下した。さらに全ての滴下終了後30分間に渡って、沸点還流状態を維持して、重合を完了した。

【0109】重合終了後、pH及び濃度調製を行い、pH7.5、固形分濃度45%の比較重合体1-14を得た。Mwは5000であった。

【0110】(比較参考例1-15、1-16)従来公知の方法により、pH7.5、固形分濃度が1-15で

は45%、1-16では40%のMA/AA共重合体ナトリウム塩、即ち本発明に比較して、単量体(a)及び単量体(b)からなる共重合体(単量体(c)を含有しない重合体)を合成した。

【0111】即ち、実施例1-1と同様にして、表4にまとめた通りの初期仕込量、滴下量、滴下時間、熟成時間で重合した。重合終了後、実施例1-1と同様にpH及び固形分調製を行って、比較重合体1-15及び1-16を得た。Mwはそれぞれ10000、50000であった。

【0112】(比較参考例1-17)従来公知の方法により、pH7.5、固形分濃度45%のAA/AMPS共重合体ナトリウム塩、即ち本発明に比較して、単量体(b)及び単量体(c)からなる共重合体(単量体(a)を含有しない重合体)を合成した。

【0113】即ち、実施例1-1と同様にして、表6にまとめた通りの初期仕込量、滴下量、滴下時間、熟成時間で重合した。重合終了後、実施例1-1と同様にpH及び固形分調製を行って、比較重合体1-17を得た。Mw5000であった。

【0114】

【表 6】

(表6) 比較参考例1-14~1-17の製造方法

a/b/c(モル比)		比較参考例1-14	比較参考例1-15	比較参考例1-16	比較参考例1-17
		0/100/0	30/70/0	40/60/0	0/80/20
初期仕込	(単位)				
純水	(g)	557.34	83	110.67	475.6
48%NaOHaq	(g)		250	333.33	
	(mol)		3	4	
無水MA	(g)		147	196	
	(mol)		1.5	2	
初期中和度	(%)	—	100	100	—
初期固形分	(%)	0	50	50	0
滴下					
80%AAaq	(g)	360	315	270	288
	(mol)	4	3.5	3	3.2
40%AMPSaq	(g)				414
	(mol)				0.8
48%NaOHaq	(g)	283.33			266.67
	(mol)	3.4			3.2
35% H_2O_2 aq	(g)			70	
	(g/mol)			4.9	
15%NaPSaq	(g)	53.33	66.67	50	53.33
	(g/mol)	2	2	1.5	2
純水	(g)	600	393.33	177.78	400
滴下時間	(min)				
80%AAaq		0-180	0-120	0-120	0-180
40%AMPSaq					0-180
48%NaOHaq		0-180			0-180
35% H_2O_2 aq				0-50	
15%NaPSaq		0-190	0-130	50-130	0-190
純水		0-190	0-130	50-130	0-190
重合・熟成温度		沸点	沸点	沸点	沸点
熟成時間	(min)	30	30	30	30
滴下後固形分	(%)	20	40	45	25
分子量Mw		5000	50000	10000	5000

【0115】(実施例2) 実施例2では、実施例1及び比較参考例1で得られた共重合体1-1~1-17について、各物性評価を行った。まず、それぞれの物性評価の測定方法について説明する。

【0116】<カルシウムイオン捕捉能>

①まず、検量線用カルシウムイオン標準液として、塩化カルシウム2水和物を用いて、0.01mol/l、0.001mol/l、0.0001mol/lの水溶液をそれぞれ50g調製し、4.8%NaOH水溶液でpHを9~11の範囲に調製し、さらに4mol/lの塩化カリウム水溶液（以下4M-KCl水溶液と略す）を1mlを添加し、さらにマグネチックスターラーを用いて十分に攪拌して検量線用サンプル液を作成した。また、試験用カルシウムイオン標準液として、同じく塩化カルシウム2水和物を用いて、0.0012mol/lの水溶液を必要量（1サンプルにつき50g使用）調製した。

【0117】②次いで、100ccビーカーに試験サンプル（重合体）を固形分換算で10mg秤量し、①で調製した試験用のカルシウムイオン標準液50gを添加しマグネチックスターラーを用いて十分に攪拌した。さら

に、検量線用サンプル液と同様に、4.8%NaOH水溶液でpHを9~11の範囲に調製し、4M-KCl水溶液を1mlを添加して試験用サンプル液を作成した。

【0118】③このようにして作成した検量線用サンプル液、試験用サンプル液を、オリオン社製イオンアナライザーEA920を用いて、オリオン社製カルシウムイオン電極93-20により測定を行った。

【0119】④検量線及び試験用のサンプル液の測定値から、サンプル（重合体）が捕捉したカルシウムイオン量を計算により求め、その値を重合体固形分1g当りの捕捉量を炭酸カルシウム換算のg数で表わし、この値をカルシウムイオン捕捉能値とした。

【0120】<高硬度水でのクレー分散能>

①まず、グリシン67.56g、塩化ナトリウム52.6g、1mol/lのNaOH水溶液60mlにイオン交換水を加えて600gとしたグリシン緩衝溶液を調整した。

【0121】②塩化カルシウム2水和物を0.3268g、①の調整液60gを取って、純水を加えて1000gとし、分散液を調整した。また、固形分換算で0.1%の重合体水溶液を調整した。

【0122】③約30ccの実験に用いる一般的な試験管に、JIS試験用粉体I、8種（関東ローマ、微粒：日本粉体工業技術協会）のクレー0.3gを入れ、②で調整した分散液27gと固形分換算で0.1%の重合体水溶液3gを添加した。この時、試験液のカルシウム濃度は炭酸カルシウム換算200ppmとなっている。

【0123】④試験管をパラフィルムで密封した後、クレーが全体に分散するように軽く振り、らに上下に20回振った。この試験管を直射日光の当たらないところに20時間静置した後、分散液の上澄みをホールピペット10で5ml採取した。

【0124】⑤この液をUV分光器を用いて、波長380nmの条件で、1cmのセルで吸光度（ABS）を測定し、この値を高硬度水でのクレー分散能値とした。

【0125】＜耐ゲル化能＞

①まず、塩化カルシウム2水和物を用いて、0.1mol/lのカルシウムイオン標準液を調製し、平沼産業社製自動滴定装置の付属ユニットであるビュレットヘッドH-900付属のタンクに添加し、ビュレットB-900とともにセットした。また、別に1%の重合体水10溶液を調製した。

【0126】②100ccのビーカーに純水80g、クレー分散能の測定で使用したグリシン緩衝溶液1cc*

（表7） 実施例2および比較例2の結果

	重合体	(a)/(b)/(c) (モル比)	Mw	カルシウムイオン 捕捉能	高硬度水での クレー分散能	耐ゲル化能
(実施例2)						
2-1	1-1	47/48/5	8000	0.44	0.41	0.41
2-2	1-2	45/45/10	7500	0.42	0.44	0.58
2-3	1-3	42/42/16	5000	0.41	0.68	>1.0
2-4	1-4	47/48/5	8500	0.45	0.40	0.43
2-5	1-5	44/47/9	7500	0.43	0.45	0.58
2-6	1-6	40/45/15	8500	0.41	0.51	>1.0
2-7	1-7	47/47/6	9000	0.44	0.42	0.40
2-8	1-8	45/45/10	8500	0.43	0.52	0.71
2-9	1-9	43/43/14	8000	0.41	0.57	>1.0
2-10	1-10	46/46/8	5100	0.45	0.36	0.43
2-11	1-11	45/45/10	4900	0.40	0.59	0.49
2-12	1-12	46/46/8	6700	0.43	0.35	0.42
2-13	1-13	45/45/10	6100	0.41	0.63	0.50
(比較例2)						
2-14	1-14	0/100/0	5000	0.36	0.53	0.57
2-15	1-15	30/70/0	50000	0.44	0.13	0.11
2-16	1-16	40/60/0	10000	0.42	0.16	0.14
2-17	1-17	0/80/20	5000	0.25	0.60	>1.0

【0132】表7から明らかなように、本発明の共重合体は、カルシウムイオン捕捉能、高硬度水でのクレー分散能、耐ゲル化能全てにわたって高性能を示し、ある特定の機能しか高性能を示さなかった従来公知の重合体に比べ格段に優れている。次に、この高性能を有効に利用して、実際に洗剤組成物、繊維処理剤の実施例を挙げる。

【0133】（実施例3）実施例3では本発明で得られた共重合体において、本発明の別の課題である該共重合50

* c、及び1%の重合体水溶液を2.5g添加し、十分に撹拌した。

【0127】③このサンプル液を、平沼産業社製自動滴定装置COM-550を用いて、測定は付属の光度滴定ユニットM-500で、波長530nmの条件で、①でセットしたB-900よりカルシウムイオン標準液を0.05mlずつ最大10mlまで滴下していき、その都度濁度を測定していった。そして、終点、即ち濁った点の滴下量を該装置の取扱説明書に記載のF交点検出法に基づき決定した。

【0128】④以上のようにして得られた終点の滴下量に10分の1を乗じたものを耐ゲル化能値とした。

【0129】（実施例2-1～2-13）実施例1で得られた本発明の共重合体1-1～1-13について、カルシウムイオン捕捉能、高硬度水でのクレー分散能、耐ゲル化能を、それぞれ上記方法に基づき測定を行った。その結果を表7にまとめた。

【0130】（比較例2-14～2-17）同様に、比較参考例で得られた従来公知の重合体1-14～1-17について測定を行い、結果を表7にまとめた。

【0131】

【表7】

体を含むことを特徴とする洗剤組成物としての評価を行うため、次に示す通りの方法により洗浄能を測定した。

【0134】＜洗浄能＞

①まず、洗浄力試験を行うための人工汚染布及び未汚染布を作成した。即ち、ミリスチン酸8.3部、オレイン酸8.3部、トリステアリン8.3部、トリオレイン8.3部、ステアリン酸コレステロール1.1部、パラフィンワックス（融点48～50℃）5.5部、スクワレン5.5部、コレステロール4.4部、カーボンプラ

ック 0.6 部、及び J I S 試験用粉体 I、8 種（関東ローマ、微粒：日本粉体工業技術協会）のクレー 49.7 部からなる人工汚垢を調製し、この人工汚垢を四塩化炭素中に分散させた汚垢液に、洗濯科学協会より入手した J I S-L 0803 綿布（金巾 3 号）の白布を人工汚垢液をさせた後、乾燥、切断することにより、10 cm × 10 cm の汚染布を作成した。また、この入手した白布を、汚染せずそのまま 10 cm × 10 cm に切断することにより未汚染布を作成した。そして、これら汚染布及び未汚染布を、予め日本電色工業社製の測色色差計 N D-1001 DP 型を用いて、白色度を反射率にて測定した。

【0135】②次に、洗剤組成物を調製した。即ち、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム（C=11.5）20 部、ラウリル硫酸ナトリウム 5 部、ポリオキシエチレンアルキルエーテル（C=12, EO=8）15 部、ゼオライト A 4 粉末 20 部、炭酸ナトリウム 20 部、1 号珪酸ナトリウム 5 部、酵素（プロテアーゼ）1.5 部、香料 1.5 部、及び重合体 12 部からなる粉末状の洗剤組成物を得た。

【0136】③さらに洗濯水として、カルシウムイオン水を調製した。即ち、塩化カルシウム 2 水和物 14.7 g を純水に溶解させて全量 5000 g として、炭酸カルシウム換算で 50 ppm である洗濯水を調製し、25℃に保持した。

*

(表 8) 実施例 3 および比較例 3 の結果

	重合体	(a)/(b)/(c) (モル比)	Mw	洗浄能
(実施例 3)				
3-1	1-1	47/48/5	8000	81
3-2	1-2	45/45/10	7500	84
3-3	1-3	42/42/16	5000	82
3-4	1-4	47/48/5	8500	80
3-5	1-5	44/47/9	7500	85
3-6	1-6	40/45/15	8500	82
3-7	1-7	47/47/6	9000	83
3-8	1-8	45/46/10	8500	86
3-9	1-9	43/43/14	8000	81
3-10	1-10	46/46/8	5100	81
3-11	1-11	45/45/10	4900	88
3-12	1-12	46/46/8	6700	80
3-13	1-13	45/45/10	6100	85
(比較例 3)				
3-14	1-14	0/100/0	5000	54
3-15	1-15	30/70/0	50000	65
3-16	1-16	40/60/0	10000	70
3-17	1-17	0/80/20	5000	62

【0143】表 8 から明らかなように、本発明における共重合体は、従来公知の重合体に比べ、非常に優れた洗浄能を有している。

【0144】（実施例 4）実施例 4 では本発明で得られた共重合体において、本発明の別の課題である該共重合

* 【0137】④ 25℃一定の条件下、ターゴットメータのポットに、③で調製した洗濯水を 1 リットル、②で調製した洗剤組成物を 1.3 g、さらに①で作成した汚染布 5 枚、未汚染布 5 枚を投入した後、100 rpm で 10 分間ターゴットメータを作動させて、洗浄した。その後、③で調製した洗濯水を用いて、3 分間のすすぎを 2 回、同様にターゴットメータを用い 100 rpm で行った。

【0138】⑤洗濯後、布を乾燥し、アイロンをあてて皺を伸ばした後、上記測色色差計にて再度、洗浄後の汚染布の白色度を反射率にて測定を行なった。

【0139】⑥以上の測定結果から下式により洗浄率を求め、洗浄能値とした。

【0140】洗浄率 = (洗浄後の反射率 - 洗浄前の反射率) / (白布の反射率 - 洗浄前の反射率) × 100

（実施例 3-1 ~ 3-13）実施例 1 で得られた本発明の共重合体 1-1 ~ 1-13 について、それぞれ上記方法に基づき洗浄能の測定を行った。その結果を表 8 にまとめた。

【0141】（比較例 3-14 ~ 3-17）同様に、比較参考例で得られた従来公知の重合体 1-14 ~ 1-17 について測定を行い、結果を表 8 にまとめた。

【0142】

【表 8】

体を含むことを特徴とする無機顔料分散剤としての評価を行うため、次に示す通りの方法により B 型粘度計を用いて無機顔料分散液の粘度の測定を行った。

【0145】＜分散液の調整＞

①まず、固形分換算で 10% の共重合体水溶液を調整し

た。

【0146】②次に、600mlのポリ容器に超純水150gを入れ、特殊機化工業製のTKホモミキサー（攪拌部はラボディスパーMR-L型を使用）を用い、1000rpmで攪拌しながら、軽質炭酸カルシウム70g、重質炭酸カルシウム105g及びアルファコート175gをこの順で徐々に添加した。添加中、顔料が分散しにくくなれば10%の共重合体水溶液を適宜加えた。

【0147】③すべての顔料を添加後、10%の共重合体水溶液が総量で10.5gになるよう加え、3000rpmでさらに15分間攪拌した。

【0148】④攪拌後、25℃の恒温槽に30分入れ、*

*その後B型粘度計を用いて3分間ローターを回転させて粘度を測定した。

【0149】（実施例4-1～4-13）実施例1で得られた本発明の共重合体1-1～1-13について、それぞれ上記方法に基づき無機顔料分散剤としての評価を行った。その結果を表9にまとめた。

【0150】（比較例4-14、4-17）同様に、比較参考例で得られた従来公知の重合体1-14、1-17について測定を行い、結果を表9にまとめた。

【0151】

【表9】

（表9） 実施例4および比較例4の結果

	重合体	(a)/(b)/(c) (モル比)	Mw	B型粘度 (cps)
(実施例4)				
4-1	1-1	47/48/5	8000	400
4-2	1-2	45/45/10	7500	600
4-3	1-3	42/42/16	5000	880
4-4	1-4	47/48/5	8500	700
4-5	1-5	44/47/9	7500	900
4-6	1-6	40/45/15	8500	850
4-7	1-7	47/47/6	9000	680
4-8	1-8	45/45/10	8500	800
4-9	1-9	43/43/14	8000	860
4-10	1-10	46/46/8	5100	760
4-11	1-11	45/45/10	4900	820
4-12	1-12	46/46/8	6700	440
4-13	1-13	45/45/10	6100	500
(比較例4)				
4-14	1-14	0/100/0	5000	5600
4-17	1-17	0/80/20	5000	5400

【0152】表9から明らかなように、本発明における共重合体は、従来公知の重合体に比べ、優れた無機顔料分散能を有している。

【0153】（実施例5）実施例5では本発明で得られた共重合体において、本発明の別の課題である該共重合体を含むことを特徴とする水処理剤としての評価を行うため、次に示す通りの方法により炭酸カルシウムスケール防止能の測定を行った。

【0154】＜炭酸カルシウムスケール防止能＞

①まず、塩化カルシウム2水和物の1.56%水溶液及び3%の炭酸水素ナトリウム水溶液、0.02%の共重合体水溶液を調整した。

【0155】②次に、容量225mlのガラス瓶に純水を170g入れ、1.56%塩化カルシウム2水和物水溶液を10g、0.02%共重合体水溶液3gを混合し、さらに炭酸水素ナトリウム水溶液10g及び塩化ナトリウムを7gを加えて、全量を200gとした。

【0156】③得られた炭酸カルシウム530ppmの過飽和水溶液を密栓して70℃で加熱処理を行った。

【0157】④冷却した後、沈殿物を0.1μmのメン※50

※ブランフィルターで濾過し、濾液をJISのK0101に従い、分析を行った。

【0158】⑤以上の測定結果から下式により炭酸カルシウムスケール抑制率(%)を求めた。

【0159】スケール抑制率(%) = $[(C-B)/(A-B)] \times 100$

ただし、A：試験前の液中に溶解していたカルシウム濃度(%)

B：共重合体無添加液中でのカルシウム濃度(%)

C：試験後濾液中のカルシウム濃度(%)

（実施例5-1～5-13）実施例1で得られた本発明の共重合体1-1～1-13について、それぞれ上記方法に基づきスケール防止能の測定を行った。その結果を表10にまとめた。

【0160】（比較例5-14、5-15）同様に、比較参考例で得られた従来公知の重合体1-14、1-15について測定を行い、結果を表10にまとめた。

【0161】

【表10】

(表10) 実施例5および比較例5の結果

	重合体	(a)/(b)/(c) (モル比)	Mw	スケール防止能 (%)
(実施例5)				
5-1	1-1	47/48/5	8000	71
5-2	1-2	45/45/10	7500	72
5-3	1-3	42/42/16	5000	74
5-4	1-4	47/48/5	8500	72
5-5	1-5	44/47/9	7500	73
5-6	1-6	40/45/15	8500	76
5-7	1-7	47/47/6	9000	71
5-8	1-8	45/45/10	8500	73
5-9	1-9	43/43/14	8000	74
5-10	1-10	46/46/8	5100	71
5-11	1-11	45/45/10	4900	74
5-12	1-12	46/46/8	6700	72
5-13	1-13	45/45/10	6100	74
(比較例5)				
5-14	1-14	0/100/0	5000	70
5-15	1-15	30/70/0	50000	38

【0162】表10から明らかなように、本発明における共重合体は、従来公知の重合体に比べ、優れた無機顔料分散能を有している。

【0163】(実施例6) 実施例6では本発明で得られた共重合体において、本発明の別の課題である該共重合体を含むことを特徴とする繊維処理剤としての評価を行うため、次に示す通りの方法により漂白試験を行った。

【0164】<漂白試験>

①まず、繊維処理剤液を調製した。即ち、塩化カルシウム2水和物を純水に溶解して、炭酸カルシウム換算で50ppmとなるように調製した水1リットル中に、過酸化水素10g、水酸化ナトリウム2g、3号珪酸ナトリウム5g及び共重合体2gを溶解させた。

【0165】②次に、精練した綿天竺製ニットを、浴比1/25で、温度85℃条件下、30分間漂白を行*

った。その結果を表7に示す。

【0166】③漂白後、布の風合い及び白色度について評価した。布の風合いは官能検査法により、ソフト、ややハード、かなりハードの3段階にて評価した。白色度は、洗浄能評価で用いた測色色差計により評価した。

【0167】(実施例6-1～6-13) 実施例1で得られた本発明の共重合体1-1～1-13について、それぞれ上記方法に基づき洗浄能の測定を行った。その結果を表11にまとめた。

【0168】(比較例6-14～6-17) 同様に、比較参考例で得られた従来公知の重合体1-14～1-17について測定を行い、結果を表11にまとめた。

【0169】

【表11】

(表 11) 実施例 6 および比較例 6 の結果

	重合体	(a)/(b)/(c) (モル比)	Mw	漂白試験結果	
				風合い	白色度
(実施例 6)					
6-1	1-1	47/48/5	8000	ソフト	84
6-2	1-2	45/45/10	7500	ソフト	90
6-3	1-3	42/42/16	5000	ソフト	83
6-4	1-4	47/48/5	8500	ソフト	82
6-5	1-5	44/47/9	7500	ソフト	85
6-6	1-6	40/45/15	8500	ソフト	81
6-7	1-7	47/47/6	9000	ソフト	84
6-8	1-8	45/45/10	8500	ソフト	88
6-9	1-9	43/43/14	8000	ソフト	82
6-10	1-10	46/46/8	5100	ソフト	84
6-11	1-11	45/45/10	4900	ソフト	88
6-12	1-12	46/46/8	6700	ソフト	81
6-13	1-13	45/45/10	6100	ソフト	85
(比較例 6)					
6-14	1-14	0/100/0	5000	ややハード	66
6-15	1-15	30/70/0	50000	ハード	68
6-16	1-16	40/60/0	10000	ややハード	70
6-17	1-17	0/80/20	5000	ハード	62

【0170】表 11 から明らかなように、本発明の共重合体は、従来公知の重合体に比べ、繊維処理剤として非常に有用である。

【0171】

【発明の効果】本発明による、スルホン酸基を含有するマレイン酸/アクリル酸系共重合体は、カルシウムイオン捕捉能、高硬度水でのクレー分散能、耐ゲル化能全て*

*にわたり高性能を示す。また、本発明において、特定組成の単量体組成物を特定条件下で重合反応させる特徴の製造方法により、例えば、上記高性能重合体の提供を可能とする。本発明の水溶性共重合体は、今までにない特定の物性を合わせ持っているのもその水溶性共重合体を用いた洗剤組成物、無機顔料分散剤、水処理剤、繊維処理剤は非常に優れた性能を発揮する。

【手続補正書】

【提出日】平成 12 年 8 月 22 日 (2000. 8. 2)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 7】水溶性重合体の製造方法であって、以下の条件すなわち、(1) 水を 80 重量%以上含む水性溶媒中で、(2) 4~6 個の炭素を有するモノエチレン性不飽和ジカルボン酸(塩)又はその無水物の単量体(a)を、単量体(a)の全使用量に対し 80 重量%以上を初期に仕込み、残りを滴下とし、(3) 3~8 個の炭素を※

※有するモノエチレン性不飽和モノカルボン酸(塩)単量体(b)を、単量体(b)の全使用量に対し 90 重量%以上を滴下、残りは初期仕込とし、(4) 重合開始剤として、過酸化水素及び過硫酸塩をそれぞれその所定使用量の 80 重量%以上を滴下用とし、残りを初期仕込用として用い、(5) 初期仕込の段階での該重合反応用単量体組成物液体の pH が 8~12、中和度が 50~95 mol%で重合を開始し、その重合反応中の固形分濃度が 40~70 重量%の範囲に調整され、(6) 全ての単量体組成物の滴下が終了した段階で、pH が 4~8、固形分濃度が 40~60 重量%の範囲に調整され、その重合温度が 80℃以上で行われる事の特徴とする、請求項 1 記載の水溶性共重合体の製造方法。

【手続補正書】

【提出日】平成12年8月24日（2000. 8. 24）

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】水溶性共重合体であって、その構造として少なくとも（a）4～6個の炭素を有するモノエチレン性不飽和ジカルボン酸（塩）又はその無水物の単量体由来の構造単位と、（b）3～8個の炭素を有するモノエチレン性不飽和モノカルボン酸（塩）単量体由来の構造単位と、（c）スルホン酸（塩）基を有するモノエチレン性不飽和単量体由来の構造単位を有する水溶性共重合体で、その水溶性共重合体の物性として、カルシウムイオン捕捉能が0.40以上、高硬度水でのクレー分散能が0.35以上、耐ゲル化能が0.35以上である事を特徴とする水溶性共重合体。

【請求項2】（a）4～6個の炭素を有するモノエチレン性不飽和ジカルボン酸（塩）又はその無水物の単量体30～70mol%、（b）3～8個の炭素を有するモノエチレン性不飽和モノカルボン酸（塩）単量体30～70mol%、（c）スルホン酸（塩）基を有するモノエチレン性不飽和単量体2～16mol%、及び（d）単量体（a）～（c）に共重合可能なモノエチレン性不飽和単量体0～5mol%であり、（a）～（d）の合計が100mol%である単量体組成物を重合してなる水溶性共重合体であって、その重量平均分子量が2000～20000のスルホン酸基を含有する水溶性共重合体で、その水溶性共重合体の物性として、カルシウムイ

オン捕捉能が0.40以上、高硬度水でのクレー分散能が0.35以上、耐ゲル化能が0.35以上である事を特徴とする水溶性共重合体。

【請求項3】請求項1または2に記載の水溶性共重合体を含む洗剤組成物。

【請求項4】請求項1または2に記載の水溶性共重合体を含む無機顔料分散剤。

【請求項5】請求項1または2に記載の水溶性共重合体を含む水処理剤。

【請求項6】請求項1または2に記載の水溶性共重合体を含む繊維処理剤。

【請求項7】水溶性共重合体の製造方法であって、以下の条件すなわち、（1）水を80重量%以上含む水性溶媒中で、（2）4～6個の炭素を有するモノエチレン性不飽和ジカルボン酸（塩）又はその無水物の単量体（a）を、単量体（a）の全使用量に対し80重量%以上を初期に仕込み、残りを滴下とし、（3）3～8個の炭素を有するモノエチレン性不飽和モノカルボン酸（塩）単量体（b）を、単量体（b）の全使用量に対し90重量%以上を滴下、残りは初期仕込とし、（4）重合開始剤として、過酸化水素及び過硫酸塩をそれぞれその所定使用量の80重量%以上を滴下用とし、残りを初期仕込用として用い、（5）初期仕込の段階での該重合反応用単量体組成物液体のpHが8～12、中和度が50～95mol%で重合を開始し、その重合反応中の固形分濃度が40～70重量%の範囲に調整され、（6）全ての単量体組成物の滴下が終了した段階で、pHが4～8、固形分濃度が40～60重量%の範囲に調整され、その重合温度が80℃以上で行われる事を特徴とする、請求項1記載の水溶性共重合体の製造方法。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード（参考）

C 0 9 C 3/10

C 0 9 C 3/10

C 1 1 D 3/37

C 1 1 D 3/37

D 0 6 M 15/263

D 0 6 M 15/263

//(C 0 8 F 220/04

228:02)

F ターム(参考) 4H003 EB32 FA04 FA21
4J011 BA06 BB01 BB02 HA02 HB02
HB05 HB06 HB22
4J037 AA10 AA27 CC17 CC29 EE08
EE28 EE43 FF15
4J100 AB07R AJ01Q AJ02Q AJ03Q
AJ08P AJ09P AK18P AK19P
AK20P AK21P AK31P AK32P
AL08R AM21R AP01R BA03Q
BA03R BA56R CA05 CA06
DA00 DA01 FA03 FA19 FA28
FA30 JA11 JA18 JA57
4L033 AB01 AC15 CA18

THIS PAGE BLANK (USPTO)